

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-169544

(43)Date of publication of application : 20.06.2000

(51)Int.Cl.

C08G 18/38  
C08G 18/10

(21)Application number : 10-351853

(71)Applicant : KONISHI CO LTD

(22)Date of filing : 10.12.1998

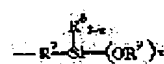
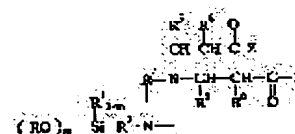
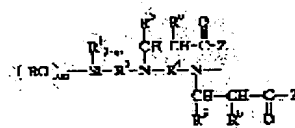
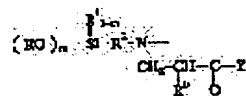
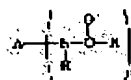
(72)Inventor : SATO SHINICHI  
SATO AKIHIRO

## (54) URETHANE RESIN AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a urethane resin having good storage stability and adhesiveness by effecting the nucleophilic addition reaction of the unsaturation of an  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compound with the amino group of an aminosilane compound and effecting the addition reaction of the secondary amino structure with an isocyanato-terminated urethane polymer.

SOLUTION: Provided is a urethane resin of formula I. In formula I, A is the residue corresponding to the skeleton of the urethane polymer, n is 1-20; X is a group of formula II, III or IV (wherein R is a 1-6C alkyl; R1 is H or a 1-6C alkyl; R2 and R4 are each an alkylene optionally having a 1-10C side chain or an arylene; m is 1-3; Z is H, OR3 or R3 [wherein R3 is H, an organic group having a molecular weight of at most 500, a group of formula V (wherein R7 is an alkylene optionally having a 1-10C side chain; R8 is H or a 1-6C alkyl; R9 is a 1-6C alkyl; and x is 1-3) or NH2; R5 is H or -COOR10 (wherein R10 is a 1-20C alkyl); and R6 is H, -CH2COOH or methyl].



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3030020

[Date of registration] 04.02.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11) 特許番号

特許第3030020号

(P3030020)

(45) 発行日 平成12年4月10日 (2000. 4. 10)

(24) 登録日 平成12年2月4日 (2000. 2. 4)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

C 0 8 G 18/83

C 0 8 G 18/83

18/10

18/10

請求項の数6 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平10-351853

(22) 出願日 平成10年12月10日 (1998. 12. 10)

審査請求日 平成10年12月25日 (1998. 12. 25)

(73) 特許権者 000105648

コニシ株式会社

大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号

(72) 発明者 佐藤 慎一

埼玉県浦和市西堀5-3-35 コニシ株式会社浦和研究所内

(72) 発明者 佐藤 明寛

埼玉県浦和市西堀5-3-35 コニシ株式会社浦和研究所内

(74) 代理人 100083806

弁理士 三好 秀和 (外8名)

審査官 佐藤 健史

(56) 参考文献 特開 平10-204144 (J P, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウレタン系樹脂及びその製造方法

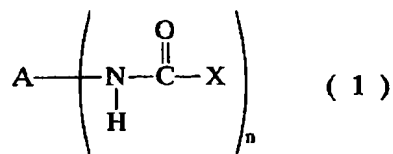
1

2

(57) 【特許請求の範囲】

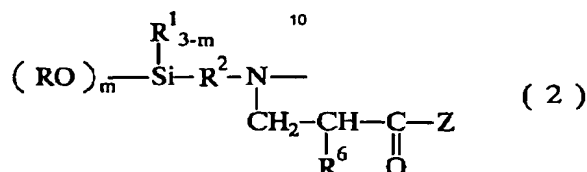
【請求項1】 下記一般式 (1)

【化1】

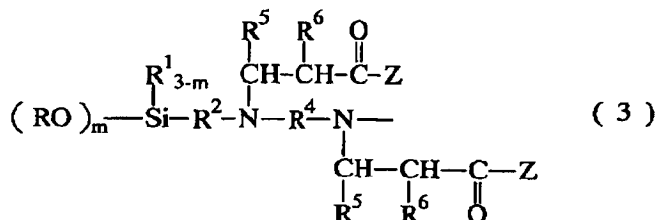


で示されるウレタン系樹脂。但し、Aはウレタンポリマーの骨格に当たる残基であり、該Aと結合している一般式 (1) の窒素原子は該ウレタンポリマー末端のイソシアネート基に由来する原子、nは1~20、Xは下記一般式 (2)、一般式 (3) 又は一般式 (4) で示される基をそれぞれ示す。

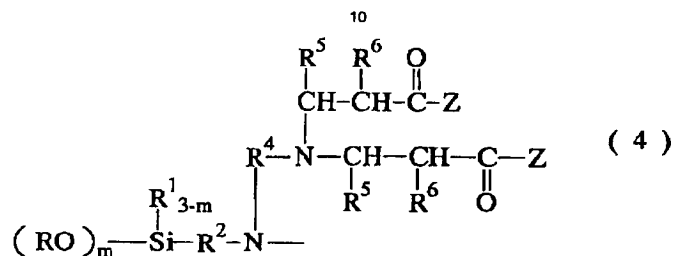
【化2】



## 【化3】

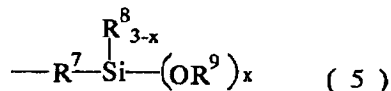


## 【化4】



但し、Rは炭素数1～6個のアルキル基、R<sup>1</sup>は水素原子又は炭素数1～6個のアルキル基、R<sup>2</sup>は炭素数1～10個の側鎖が有っても良いアルキレン基又はアリーレン基、mは1～3、Zは水素原子、OR<sup>3</sup>、R<sup>3</sup>又はNH<sub>2</sub>であり、R<sup>3</sup>は水素原子、分子量500以下の有機基又は下記一般式(5)で示される基、

## 【化5】

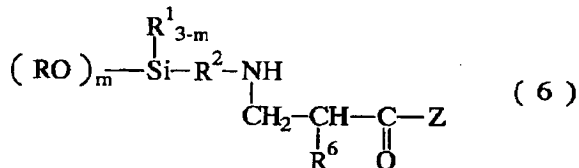


(R<sup>7</sup>は炭素数1～10個の側鎖が有っても良いアルキレン基、R<sup>8</sup>は水素原子又は炭素数1～6個のアルキル基、R<sup>9</sup>は炭素数1～6個のアルキル基、xは1～3を

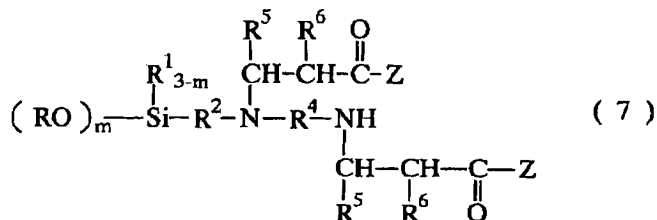
示す。) R<sup>4</sup>は炭素数1～10個の側鎖が有っても良いアルキレン基又はアリーレン基、R<sup>5</sup>は水素原子又は式-COOR<sup>10</sup>で示される基(R<sup>10</sup>は炭素数1～20個のアルキル基を示す。)、R<sup>6</sup>は水素原子、-CH<sub>2</sub>COOH又はメチル基をそれぞれ示す。

【請求項2】ポリオール化合物とジイソシアネート化合物を反応させて得られるウレタンプレポリマーと、下記一般式(6)、一般式(7)又は一般式(8)で示される化合物(但し、Z、m、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は請求項1に記載の定義と同意義である。)を反応させることを特徴とする請求項1記載のウレタン系樹脂の製造方法。

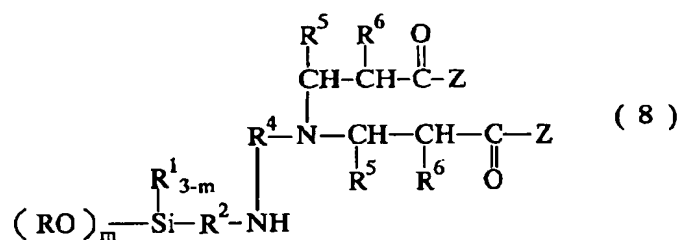
## 【化6】



## 【化7】

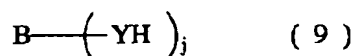


## 【化8】

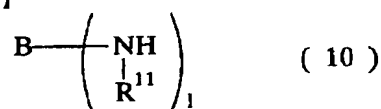


【請求項3】 一般式(9)又は一般式(10)

【化9】



【化10】



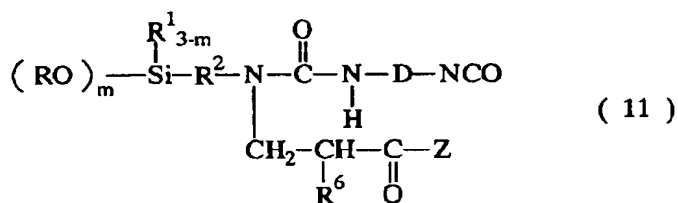
で示されるポリオール化合物(但し、Bはポリオール化

合物の骨格に当たる残基、Yは酸素原子又は硫黄原子、

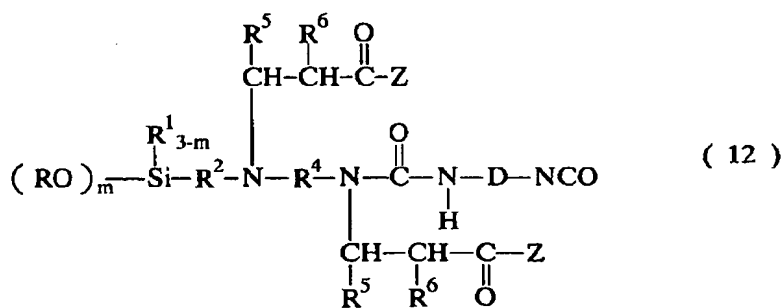
10 R<sup>11</sup>は分子量500以下の有機基、jは1~10、lは1~10をそれぞれ示す。)と、下記一般式(11)、一般式(12)又は一般式(13)で示される化合物

(但し、Dはジイソシアネート化合物の骨格に当たる残基を示し、Z、m、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は請求項1に記載の定義と同意義である。)を反応させることを特徴とする請求項1記載のウレタン系樹脂の製造方法。

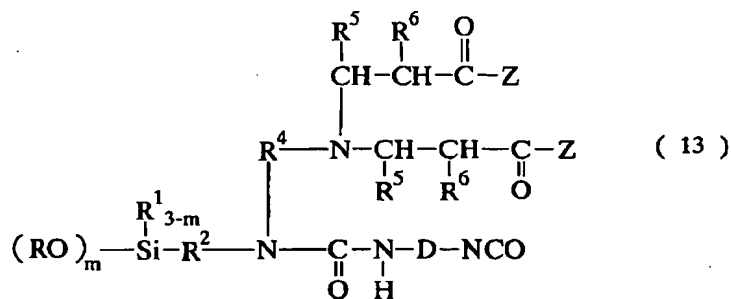
【化11】



【化12】



【化13】

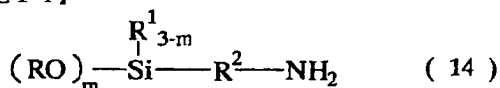


【請求項4】 請求項2に記載の一般式(6)で示される化合物は、下記一般式(14)で示されるアミノシラン化合物(但し、R、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は請求項1に記載の

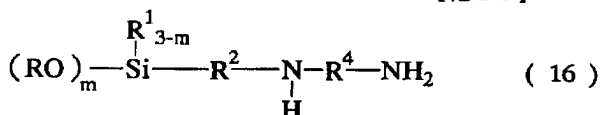
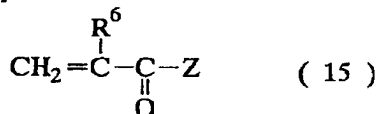
定義と同意義である。)と下記一般式(15)で示されるα、β-不飽和カルボニル化合物(但し、Z及びR<sup>6</sup>は請求項1に記載の定義と同意義である。)を反応させ

て得られた化合物であることを特徴とする請求項2記載のウレタン系樹脂の製造方法。

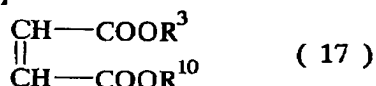
【化14】



【化15】



【化17】



【請求項6】 請求項3に記載の一般式(11)、一般式(12)又は一般式(13)で示される化合物は、請求項2に記載の一般式(6)、一般式(7)又は一般式(8)で示される化合物とその骨格に当たる残基が請求項3に記載のDであるジイソシアネート化合物を反応させて得られた化合物であることを特徴とする請求項3記載のウレタン系樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ウレタン系樹脂及びその製造方法に関し、より詳細には、接着剤、シーラント、塗料等の用途に好適な接着性、耐水性、貯蔵安定性に優れたウレタン系樹脂及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】シリコーン反応性基がアルコキシシリル基であって、主鎖がポリエーテル構造であるシリコーン系樹脂は、変成シリコーン樹脂と呼ばれ、シーラント、接着剤、塗料等のベースポリマーとして広く用いられている。この変成シリコーン樹脂は、シリコーン反応性基であるアルコキシシリル基が大気中の水分で加水分解し架橋する、いわゆる湿気硬化型ポリマーである。この変成シリコーン樹脂は、1液硬化型シーラント、接着剤、塗料等として工業的に利用することが多いため深部硬化性が問題となる。そのため、主鎖に親水性を備えたポリエーテル構造を与えている。

【0003】特開昭52-73998号公報に記載されているように、この変成シリコーン樹脂はポリエーテルポリオールの水酸基を一旦アリル化する工程、このアリル化末端ポリエーテルにヒドロキシメチルジクロロシラン、ヒドロキシトリクロロシランのようなシリル化剤を

【請求項5】 請求項2に記載の一般式(7)又は一般式(8)で示される化合物は下記一般式(16)で示されるアミノシラン化合物(但し、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は請求項1に記載の定義と同意義である。)と請求項4に記載の一般式(15)で示されるα、β-不飽和カルボニル化合物又は下記一般式(17)で示されるマレイン酸ジエステル(但し、R<sup>3</sup>及びR<sup>10</sup>は請求項1に記載の定義と同意義である。)を反応させて得られた化合物であることを特徴とする請求項2記載のウレタン系樹脂の製造方法。

【化16】

付加させた後、アルコールによりアルコキシ化反応を行い製造する。しかし、これらの製造工程は複雑で、製造に長時間を要する難点がある。これらの工程により製造された変成シリコーン樹脂は広く市販されているが、末端構造がメチルジメトキシシリル基のものに限られている。というのは、末端構造がトリメトキシシリル基になると、貯蔵安定性に欠けるからである。更に、このポリマーは、末端のアルコキシシリル基と主鎖のポリエーテルポリオールとの結合が炭化水素基となっている。

【0004】このように、良好な貯蔵安定性を得る見地から、反応性の乏しいメチルジメトキシシリル基に限定せざるを得ず、深部硬化性を与えるため、主鎖を接着性が乏しいポリエーテルにせざるを得ず、その結合が無極性の炭化水素基であるため、硬化速度が遅く、接着性と耐水性が乏しいことが難点になっている。そのため、接着性の良いアクリル樹脂の配合等で接着性、耐水性を改良する提案が数多くなされている。例えば、特開昭63-112642号公報に記載されているようにアクリルポリマーを配合する技術、特開平9-255874号公報に記載されているように特殊なアクリロイル基含有化合物を配合する技術等が知られている。

【0005】一方、シリコーン反応性基がアルコキシシリル基であって、主鎖がポリエーテル構造であるウレタン系樹脂は、イソシアネート基末端のプレポリマーにアミノシラン、メルカプトシランを反応させる方法が古くから知られている。この方法では、接着性は改良されるが、貯蔵安定性に乏しいため、未だ市販には至っていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、シリコーン反応性基がアルコキシシリル基であって、主鎖がポリエーテル構造を代表とするウレタン系樹脂において、本質的に良好な貯蔵安定性と接着性を付与し、末端のアルコキシシリル基構造の自由度を上げ、硬化速度を自在に調

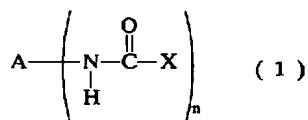
節し得るウレタン系樹脂を提供することを目的とする。

# 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物の不飽和結合へアミノシラン化合物のアミノ基を求核付加反応させ、第二級アミノ基構造を1個持つアルコキシシラン化合物に変換した後、これをイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーに付加すれば、架橋点が多い第一級アミノ基が架橋点が少ない第二級アミノ基に変換するため、ポリマーの流動性が良く、貯蔵安定性が本質的に改善できることを見出した。この方法で得られるポリマーは分子内にウレタン結合と尿素結合、更には $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物に由来する極性基を持つので、接着に有効な極性も一層向上し、接着性が格段に向上する。更に研究を進める内、アルコキシシリル基の近隣のペンダント基として存在する極性基の大きさで、アルコキシシリル基の反応性が異なることを発見し、この発見を硬化速度の調節及び物性の調節に利用することに想達し、本発明を完成するに至った。

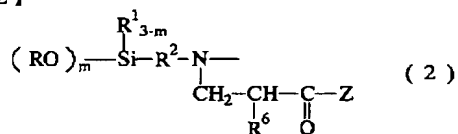
【0008】すなわち、本発明は、下記一般式(1)

# 【化1】

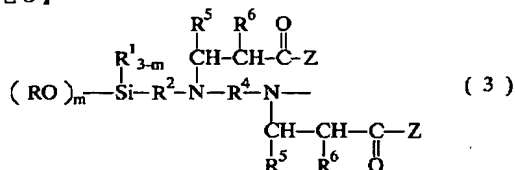


で示されるウレタン系樹脂を要旨とする。但し、Aはウレタンポリマーの骨格に当たる残基、nは1~20、Xは下記一般式(2)、一般式(3)又は一般式(4)で示される基をそれぞれ示す。

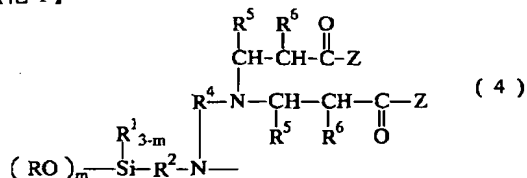
# 【化2】



# 【化3】

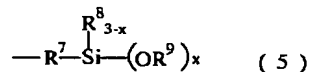


# 【化4】



但し、Rは炭素数1~6個のアルキル基、R<sup>1</sup>は水素原子又は炭素数1~6個のアルキル基、R<sup>2</sup>は炭素数1~10個の側鎖が有っても良いアルキレン基又はアリーレン基、mは1~3、Zは水素原子、OR<sup>3</sup>、R<sup>3</sup>又はNH<sub>2</sub>であり、R<sup>3</sup>は水素原子、分子量500以下の有機基又は下記一般式(5)で示される基、

# 【化5】

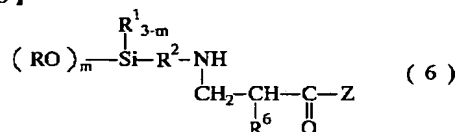


(R<sup>7</sup>は炭素数1~10個の側鎖が有っても良いアルキレン基、R<sup>8</sup>は水素原子又は炭素数1~6個のアルキル基、R<sup>9</sup>は炭素数1~6個のアルキル基、xは1~3を示す。)

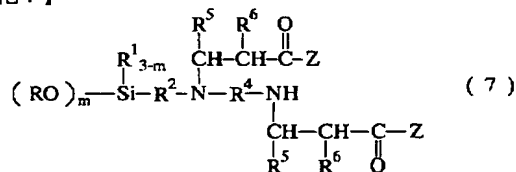
R<sup>4</sup>は炭素数1~10個の側鎖が有っても良いアルキレン基又はアリーレン基、R<sup>5</sup>は水素原子又は式-COO R<sup>10</sup>で示される基(R<sup>10</sup>は炭素数1~20個のアルキル基を示す。)、R<sup>6</sup>は水素原子、-CH<sub>2</sub>COOH又はメチル基をそれぞれ示す。

【0009】更に、本発明は、ポリオール化合物とジイソシアネート化合物を反応させて得られるウレタンプレポリマーと、下記一般式(6)、一般式(7)又は一般式(8)で示される化合物(但し、Z、m、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は前記と同意義である。)を反応させることを特徴とする上記ウレタン系樹脂の製造方法(以下、製造方法(1)という。)を要旨とする。

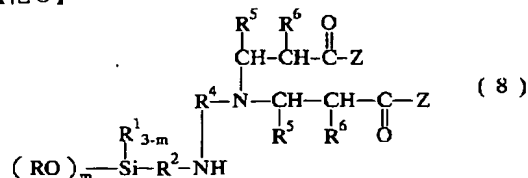
# 【化6】



# 【化7】



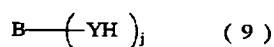
# 【化8】



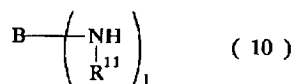
【0010】更に、本発明は、一般式(9)又は一般式(10)

# 【化9】

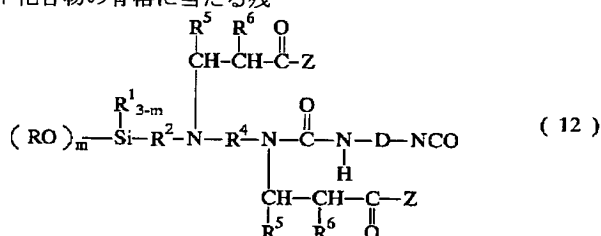
11



【化10】

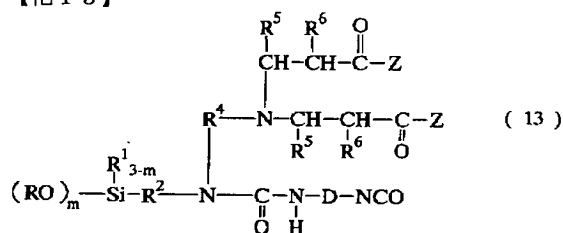


で示されるポリオール化合物（但し、Bはポリオール化合物の骨格に当たる残基、Yは酸素原子又は硫黄原子、 $R^{11}$ は分子量500以下の有機基、jは1～10、lは1～10をそれぞれ示す。）と、下記一般式（11）、  
一般式（12）又は一般式（13）で示される化合物  
（但し、Dはジイソシアネート化合物の骨格に当たる残



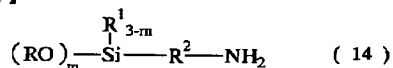
20

【化13】

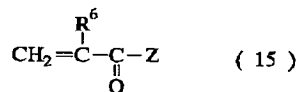


【0011】又、本発明の製造方法（1）は、上記一般式（6）で示される化合物は、下記一般式（14）で示されるアミノシラン化合物（但し、R、 $R^1$ 及び $R^2$ は前記と同意義である。）と下記一般式（15）で示される $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物（但し、Z及び $R^6$ は前記と同意義である。）を反応させて得られた化合物であることを特徴とする。

【化14】



【化15】



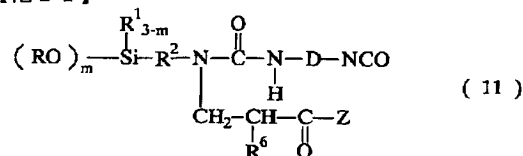
【0012】又、本発明の製造方法（1）は、上記一般式（7）又は一般式（8）で示される化合物は、下記一般式（16）で示されるアミノシラン化合物（但し、R、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^4$ は前記と同意義である。）と上記一般式（15）で示される $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物又は下記一般式（17）で示されるマレイン酸ジ

50

12

基であり、Z、m、R、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は前記と同意義である。）を反応させることを特徴とする請求項1記載のウレタン系樹脂の製造方法（以下、製造方法（2）という。）を要旨とする。

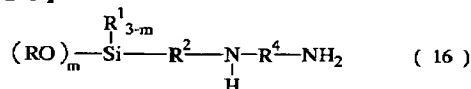
【化11】



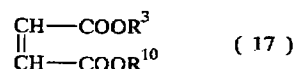
【化12】

エステル（但し、 $R^3$ 及び $R^{10}$ は前記と同意義である。）を反応させて得られた化合物であることを特徴とする。

【化16】



【化17】



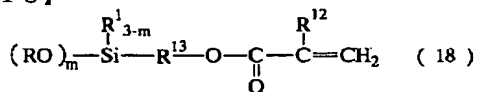
【0013】又、本発明の製造方法（2）は、上記一般式（11）、一般式（12）又は一般式（13）で示される化合物は、上記一般式（6）、一般式（7）又は一般式（8）で示される化合物とその骨格に当たる残基が前記Dであるジイソシアネート化合物を反応させて得られた化合物であることを特徴とする。

【0014】更に、本発明は、ポリオール化合物とジイソシアネート化合物を反応させて得られるウレタンプレポリマーと、その分子内に第一級アミノ基及び／又は第二級アミノ基を有するアミン化合物及び下記一般式（18）で示されるアルコキシシラン化合物（但し、R及び $R^1$ は前記と同意義である。 $R^{12}$ は水素原子又はメチル基、 $R^{13}$ は炭素数1～10個の側鎖が有っても良いアルキレン基又はアリーレン基である。）を反応させるか、該アミン化合物、該アルコキシシラン化合物及び上記一般式（15）で示される $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物若しくは上記一般式（17）で示されるマレイン酸ジエステルを反応させることによって得られるその分子内に第二級アミノ基を有する化合物（化合物X）とを反応



させることを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法（以下、製造方法（3）という。）を要旨とする。

【化18】



【0015】更に、本発明は、上記一般式（9）又は一般式（10）で示されるポリオール化合物と、上記化合物Xとジイソシアネート化合物を反応させることによって得られる化合物（化合物Y）とを反応させることを特徴とするウレタン系樹脂の製造方法（以下、製造方法（4）という。）を要旨とする。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明のウレタン系樹脂は上記一般式（1）で示される。該式においてAはウレタンプレポリマーの骨格に当たる残基であるが、通常のウレタンプレポリマーを調製する際に生成するウレタン結合を介した繰返し単位を含む。又、該式においてXは上記一般式（2）、一般式（3）又は一般式（4）で示され、それらの式におけるZは水素原子、OR<sup>3</sup>、R<sup>3</sup>又はNH<sub>2</sub>であり、R<sup>3</sup>は水素原子、分子量500以下の有機基又は上記一般式（5）で示される基であるが、R<sup>3</sup>の分子量500以下の有機基とは、本発明の製造方法

（1）及び製造方法（2）で用いられる上記一般式（15）で示されるα、β-不飽和カルボニル化合物の反応残基であり、上記ZやR<sup>3</sup>の定義に含まれないものを意味する。なお、上記一般式（10）におけるR<sup>11</sup>の分子量500以下の有機基も同じである。該α、β-不飽和カルボニル化合物の具体例は、後記の通りである。

【0017】本発明のウレタン系樹脂は、その製造方法を限定するものではないが、上記製造方法（1）又は製造方法（2）が好ましい製造方法である。製造方法（1）は、ポリオール化合物（以下、化合物（a）という。）とジイソシアネート化合物（以下、化合物（b）という。）のウレタン化反応により得られるウレタンプレポリマーと、上記一般式（6）、一般式（7）又は一般式（8）で示される化合物を反応させることからなる。一般式（6）で示される化合物は、上記一般式（14）で示されるアミノシラン化合物（以下、化合物（c）という。）と上記一般式（15）で示されるα、β-不飽和カルボニル化合物（以下、化合物（e）という。）を反応させることにより製造することができる。又、一般式（7）又は一般式（8）で示される化合物は、上記一般式（16）で示されるアミノシラン化合物（以下、化合物（d）という。）と上記化合物（e）又は上記一般式（17）で示されるマレイン酸ジエステル（以下、化合物（f）という。）を反応させることにより製造することができる。

【0018】製造方法（2）は、上記一般式（9）又は一般式（10）で示されるポリオール化合物と、上記一

般式（11）、一般式（12）又は一般式（13）で示される化合物を反応させることからなる。一般式（11）、一般式（12）又は一般式（13）で示される化合物は、上記一般式（6）、一般式（7）又は一般式（8）で示される化合物とジイソシアネート化合物（以下、化合物（g）という。）を反応させることにより製造することができる。

【0019】又、本発明は、下記製造方法（3）及び製造方法（4）からなるウレタン系樹脂の製造方法の特徴とする。製造方法（3）は、化合物（a）と化合物（b）とを反応させることにより得られるウレタンプレポリマーと、その分子内に第一級アミノ基及び／又は第二級アミノ基を有するアミン化合物（以下、化合物（h）という。）及び上記一般式（18）で示されるアルコキシシラン化合物（以下、化合物（i）という。）を反応させるか、化合物（h）、化合物（i）及び上記化合物（e）若しくは上記化合物（f）を反応させることによって得られるその分子内に第二級アミノ基を有する化合物（化合物X）とを反応させることからなる。

【0020】製造方法（4）は、上記一般式（9）又は一般式（10）で示されるポリオール化合物と、上記化合物Xとジイソシアネート化合物（以下、化合物（j）という。）を反応させることにより得られる化合物（化合物Y）とを反応させることからなる。

【0021】以下、上記各製造方法において用いられる化合物について説明する。化合物（a）としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリチオール化合物、ポリアミン化合物、その他が挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA等のジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等のトリオール類、ソルビトール等、更にアンモニア、エチレンジアミン、尿素、モノメチルジエタノールアミン、モノエチルジエタノールアミン等のアミン類の1種又は2種以上の存在下、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等を開環重合して得られるランダム又はブロック共重合体等が挙げられ、通常分子量が50～25,000のものが使用される。

【0022】ポリエステルポリオールとしては、例えばマレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸等のジカルボン酸単独若しくは混合物と上記ジオール類単独若しくは混合物を重縮合して得られる重合体、ε-カプロラクトン、バレロラクトン等の開環重合体等、ヒマシ油等の活性水素を2個以上有する活性水素化合物等が挙げられ、通常分子量が50～25,000の

ものが使用される。ポリオレフィンポリオールとしては、例えばエチレン・ $\alpha$ オレフィン骨格を有するポリオール、ポリイソブチレン骨格を有するポリオール等が挙げられる。

【0023】ポリチオール化合物としては、一般式  $\text{HS}-(\text{R}-\text{SS})_n-\text{R}-\text{SH}$  (但し、式中Rは、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6-$ 又は $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-$   $(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O})_m-\text{C}_2\text{H}_4-$ であり、 $n$ 及び $m$ は、 $2\sim 50$ の整数である。) で示される液状ポリサルファイドが挙げられる。具体的には、LP-282、LP-55 (商品名：東レチオコール社製) 等が挙げられる。

【0024】ポリアミン化合物としては、第一級アミノ基含有オリゴマーであるジェファーマミンD-400、D-2000、D-4000、D-403、T-3000、T-5000 (商品名：三井テキサコケミカル社製)、両末端に第一級アミノ基を有するアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム ATMN1300X16等 (商品名：宇部興産社製)、第二級アミノ基含有ポリマー等が挙げられ、第二級アミノ基のみを含有するポリマーはそのまま、第一級アミノ基含有ポリマーの場合は、1級アミンと当量の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物 (メタ) アクリロイル基を有するシランカップリング剤も含まれる) を求核付加させて2級アミン化合物としたものを用いる。

【0025】これらのものの他、アクリル骨格を有するポリオール等、弗素原子、珪素原子、窒素原子、硫黄原子、その他ロジン骨格を有する有機基を含有するポリオール化合物、ポリブタジエン骨格等ジエン系モノマーを重合して得られるポリマーを骨格とするポリオール化合物も含まれ、それらは使用目的や性能によって使い分ければ良い。上記化合物(a)の中でも、特に湿気硬化の際に深部まで硬化することができる特性を有するポリエーテルポリオールが好ましい。特にポリオキシプロピレングリコールを用いれば最良の結果が得られる。

【0026】化合物(b)としては、例えば脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族ジイソシアネート化合物、その他等が挙げられる。以下、それらの具体例を挙げる。脂肪族ジイソシアネート化合物：トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、1,2-ブチレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、2,4,4'-又は2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアネートメチルカプロエート等。脂環式ジイソシアネート化合物：1,3-シクロペンテンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサレンジイソ

シアネート、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4,4'-メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチル-2,6-シクロヘキサレンジイソシアネート、1,3-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、1,4-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート等。芳香脂肪族ジイソシアネート化合物：1,3-若しくは1,4-キシリレンジイソシアネート又はそれらの混合物、 $\omega$ 、 $\omega'$ -ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゼン、1,3-若しくは1,4-ビス (1-イソシアネート-1-メチルエチル) ベンゼン又はそれらの混合物等。芳香族ジイソシアネート化合物：m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-又は2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等。その他ジイソシアネート化合物：フェニルジイソチオシアネート等硫黄原子を含むジイソシアネート類。

【0027】上記化合物(b)の中でも、2,4'-又は2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-若しくは1,4-キシリレンジイソシアネート又はそれらの混合物、イソホロンジイソシアネート、1,3-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、1,4-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、4,4'-メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート) が好ましい。又、脂肪族ジイソシアネート化合物を用いると、変色の少ない樹脂を得ることができる。

【0028】化合物(c)としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

【0029】化合物(d)としては、N- $\beta$  (アミノエチル) - $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル) - $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル) - $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル) - $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、この他特殊アミノシランである信越化学工業社製、商品名：KBM6063、X-12-896、KBM576、X-12-565、X-12-580、X-12-5263、KBM6123、X-12-575、X-12-562、X-12-5202、X-12-5204、KBE9703等が挙げられる。上記の化合物(d)の中でも、反

応のし易さ、広く市販され入手の容易さの点から、N-β (アミノエチル) -γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β (アミノエチル) -γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β (アミノエチル) -γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランが好ましい。

【0030】α, β-不飽和カルボニル化合物(化合物(e))としては、(メタ)アクリル化合物、ビニルケトン化合物、ビニルアルデヒド化合物、その他の化合物等が挙げられる。(メタ)アクリル化合物として、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリレート、イソブトキシメチル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルホルムアルデヒド、N, N-ジメチルアクリルアミド、t-オクチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N'-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、アクリロイルモルホリン等の他、東亜合成化学工業社製の商品名：アロニックスM-102, M-111, M-114, M-117、日本化薬社製の商品名：カヤハード TC110S, R

629, R644、大阪有機化学社製の商品名：ビスコート3700等が挙げられる。

【0031】更に、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのグルシジルエーテルに(メタ)アクリレートを付加させたエポキシ(メタ)アクリレート等の多官能性化合物及び該多官能性化合物の市販品としての、三菱化学社製の商品名：ユピマーUV, SA1002, SA2007、大阪有機化学社製の商品名：ビスコート700、日本化薬社製の商品名：カヤハード R604, DPCA-20, DPCA-30, DPCA-60, DPCA-120, HX-620, D-310, D-330、東亜合成化学工業社製の商品名：アロニックスM-210, M-215, M-315, M-325等が挙げられる。

【0032】上記の化合物の他、アルコキシシル基を有するγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシメチルジエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0033】ビニルケトン化合物としては、ビニルアセトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン等が、ビニルアルデヒド化合物としては、アクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒド等が、その他の化合物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、クロトン酸、N-メチロールアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、N-t-オクチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド等が挙げられる。上記化合物の他、その内部に弗素原子、硫黄原子又はリン原子を含む化合物も含まれる。弗素原子を含む化合物としては、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート等が、リン原子を含む化合物としては、(メタ)アクリロキシエチルフェニルアシッドホ

スフェート等が挙げられる。

【0034】上記化合物(e)の中でも、反応のし易さ、広く市販され入手の容易さの点から、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート等が好ましい。この内、速硬化性を付与するにはメチルアクリレート、エチルアクリレートが特に好ましく、柔軟性を付与するには2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレートが特に好ましい。又、化合物(e)は、1種又は2種以上使用できる。

【0035】マレイン酸ジエステル(化合物(f))としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ2-エチルヘキシル、マレイン酸ジオクチル等が挙げられ、これらは1種又は2種以上使用できる。これらの中でも、反応のし易さ、広く市販され入手の容易さの点から、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ2-エチルヘキシルが好ましい。又、化合物(f)は、1種又は2種以上使用できる。

【0036】上記製造方法(2)で用いられるジイソシアネート化合物(化合物(g))としては、上記化合物(b)の中から適宜選択される。

【0037】上記製造方法(3)で用いられるアミン化合物(化合物(h))には、その分子内に1個以上の第一級アミノ基のみを有する化合物(h-1)、その分子内に1個以上の第一級アミノ基と第二級アミノ基を有する化合物(h-2)及びその分子内に1個以上の第二級アミノ基のみを有する化合物(h-3)がある。化合物(h-1)としては、プロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、2-ブチルアミン、1, 2-ジメチルプロピルアミン、ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アミルアミン、3-ペンチルアミン、イソアミルアミン、2-オクチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、3-イソブトキシプロピルアミン、ロジンアミン等のモノ級アミン化合物、N-メチル-3, 3'-イミノビス(プロピルアミン)、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンジアミン、ペンタエチレンジアミン、1, 4-ジアミノブタン、1, 2-ジアミノプロパン、ATU(3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン)、CTUグアナミン、ドデカン酸ジヒドラジド、ヘキサメチレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、ジアニシジン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、トリジンベース、*m*-

フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、メラミン等の複数の第一級アミノ基を有する化合物が挙げられる。

【0038】化合物(h-2)としては、メチルアミノプロピルアミン、エチルアミノプロピルアミン、エチルアミノエチルアミン、ラウリルアミノプロピルアミン、2-ヒドロキシエチルアミノプロピルアミン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-アミノプロピルピペラジン等が挙げられる。化合物(h-3)としては、ピペラジン、シス-2, 6-ジメチルピペラジン、シス-2, 5-ジメチルピペラジン、2-メチルピペラジン、N, N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン、2-アミノメチルピペリジン、4-アミノメチルピペリジン、1, 3-ジ- (4-ピペリジル) -プロパン、4-アミノプロピルアニリン、3-アミノピロリジン、ホモピペラジン等が挙げられる。又、化合物(h)は、1種又は2種以上使用できる。

【0039】上記製造方法(3)及び製造方法(4)で用いられるアルコキシシラン化合物(化合物(i))としては、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシメチルジメトキシシラン等の他、信越化学工業社製の商品名: KBM503P等が挙げられる。又、化合物(i)は、1種又は2種以上使用できる。これらの分子内に(メタ)アクリロイル基を有するアルコキシシラン化合物を用いることによりポリマーを多機能化(すなわち、速硬化性、強靱性、耐熱性、耐候性の付与)させることができる。その理由は、上記化合物(c)や化合物(d)との反応性に優れており、更にポリマー末端に加水分解性シリル基を数多く導入でき、架橋密度が高くなるからである。

【0040】上記製造方法(4)で用いられるジイソシアネート化合物(化合物(j))としては、上記化合物(b)の中から適宜選択される。

【0041】以下、上記各製造方法について説明する。上記製造方法(1)は、上記ウレタンプレポリマーと、上記一般式(6)、(7)又は(8)で示される化合物を反応させることからなる。上記製造方法(1)における上記化合物(c)と上記化合物(e)との反応は、-20℃~+150℃程度の温度範囲で1~1,000時間行い、その1分子内に第二級アミノ基を持つ上記化合物(6)を合成する。反応は、有機溶媒等の媒体の存在下行っても良く、1,000時間を超えて行っても何等問題ない。上記化合物(c)と上記化合物(e)の使用割合は、上記化合物(c)1モルに対して、通常上記化合物(e)は、上記化合物(c)中の活性水素の数を $\alpha$ とした場合、 $(\alpha-1) \times (0.1 \sim 9)$ モル程度であ

るが、反応条件、発生する臭気等に応じて適宜調整される。上記化合物(d)と上記化合物(e)又は化合物(f)との反応は、上記化合物(c)と化合物(e)の反応同様に行われる。すなわち、該反応は、 $-20^{\circ}\text{C}\sim+150^{\circ}\text{C}$ 程度の温度範囲で1~1,000時間行い、その1分子内に第二級アミノ基を持つ上記化合物(7)若しくは上記化合物(8)を合成する。反応は、有機溶媒等の媒体の存在下で行っても良く、1,000時間を超えて行っても何等問題ない。上記化合物(d)と上記化合物(e)又は化合物(f)の使用割合は、上記化合物(d)1モルに対して、通常上記化合物(e)又は化合物(f)は、上記化合物(d)中の活性水素の数を $\beta$ とした場合、 $(\beta-1)\times(0.1\sim9)$ モル程度であるが、反応条件、発生する臭気等に応じて適宜調整される。上記のようにして得られた上記化合物(6)、上記化合物(7)又は上記化合物(8)と、前記ウレタンプレポリマーを反応させることによって、前記一般式(1)で示される本発明のウレタン系樹脂を製造することができる。この反応では、前記ウレタンプレポリマーに存在するイソシアネート基が得られるウレタン系樹脂中に存在なくさせることが重要である。この反応は、両者を通常 $0\sim90^{\circ}\text{C}$ で、1~8時間反応させる。この反応は、触媒の存在下で行っても良く、好ましい触媒としてはジブチル錫ジラウレート等のジアルキル錫ジカルボキシレート等が挙げられる。又、この反応は、有機溶媒等の媒体の存在下で行っても良く、8時間を超えて行っても何等問題ない。上記化合物(6)、上記化合物(7)又は上記化合物(8)は、1種に限らず、2種以上用いても良い。

【0042】本発明の製造方法(2)は、ポリオール(化合物(a))と、上記化合物(11)、上記化合物(12)又は上記化合物(13)とを反応させることからなる。上記化合物(11)、上記化合物(12)又は上記化合物(13)は、上記化合物(6)、上記化合物(7)又は上記化合物(8)と上記化合物(g)を反応させることにより得られる。上記化合物(6)、上記化合物(7)又は上記化合物(8)と化合物(g)との反応は、 $-20^{\circ}\text{C}\sim+150^{\circ}\text{C}$ 程度の温度範囲で1~1,000時間行い、その1分子内に第二級アミノ基を持つ上記化合物(11)、上記化合物(12)又は上記化合物(13)を合成する。反応は、有機溶媒等の媒体の存在下で行っても良く、1,000時間を超えて行っても何等問題ない。上記化合物(6)、上記化合物(7)又は上記化合物(8)は、1種に限らず2種以上用いても良い。上記化合物(6)、上記化合物(7)又は上記化合物(8)と上記化合物(g)の使用割合は、上記化合物(g)1モルに対して、通常上記化合物(6)、上記化合物(7)又は上記化合物(8)は、上記化合物(g)中のイソシアネート基の数を $\gamma$ とした場合、 $(\gamma-1)\times(0.1\sim9)$ モル程度であるが、反応条件、コス

ト、安定性等に応じて適宜調整される。上記反応は、有機溶媒等の媒体の存在下で行っても良く、1,000時間を超えて行っても何等問題ない。又、上記反応で、有機錫化合物、アミン化合物、有機金属化合物等の触媒を添加しても良い。上記のようにして得られた上記化合物(11)、上記化合物(12)又は上記化合物(13)と、前記ポリオール化合物(化合物(a))を反応させることによって、前記一般式(1)で示される本発明のウレタン系樹脂を製造することができる。この反応は、両者を通常 $0\sim90^{\circ}\text{C}$ で、1~8時間反応させる。この反応は、触媒の存在下で行っても良く、好ましい触媒としてはジブチル錫ジラウレート等のジアルキル錫ジカルボキシレート等が挙げられる。又、この反応は、有機溶媒等の媒体の存在下で行っても良く、8時間を超えて行っても何等問題ない。上記化合物(11)、上記化合物(12)又は上記化合物(13)は、1種に限らず、2種以上用いても良い。なお、化合物(a)は、上記化合物(11)、上記化合物(12)又は上記化合物(13)と反応させる前に、上記化合物(e)と反応させても良い。

【0043】本発明の製造方法(3)は、上記ウレタンプレポリマーと、上記化合物(h)及び上記化合物(i)を反応させるか、又は上記化合物(h)、上記化合物(i)及び上記化合物(e)若しくは上記化合物(f)を反応させることによって得られる上記化合物Xとを反応させることからなる。上記化合物(h)と上記化合物(i)とは、 $-20^{\circ}\text{C}\sim+150^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で、1~1,000時間反応させ、その分子内に第二級アミノ基を有する上記化合物Xを合成する。反応は、有機溶媒等の媒体の存在下で行っても良く、1,000時間を超えて行っても何等問題ない。上記化合物(h)と上記化合物(i)の使用割合は、上記化合物(h)1モルに対して、通常上記化合物(i)は、上記化合物(h)中の活性水素の数を $\delta$ とした場合、 $(\delta-1)\times(0.1\sim9)$ モル程度であるが、反応条件、発生する臭気等に応じて適宜調整される。

【0044】又、上記化合物(h)と上記化合物(i)を反応させる際に、上記化合物(e)又は上記化合物(f)を存在させても良い。化合物(e)又は化合物(f)は、上記化合物(i)と混合して用いても良く、逐次的に用いても良い。化合物(e)又は化合物(f)は、1種に限らず2種以上用いても良い。上記化合物(e)又は上記化合物(f)を存在させる場合は、上記化合物(h)と上記化合物(i)及び化合物(e)又は化合物(f)の使用割合は、上記化合物(h)1モルに対して、通常上記化合物(i)及び化合物(e)又は化合物(f)は、上記化合物(h)中の活性水素の数を $\varepsilon$ とした場合、 $(\varepsilon-1)\times(0.1\sim9)$ モル程度であるが、反応条件、発生する臭気等に応じて適宜調整される。上記のようにして得られた上記化合物Xと、前記ウ

レタンプレポリマーを反応させることによって、ウレタン系樹脂を製造することができる。この反応は、製造方法(1)の場合と同様に、前記ウレタンプレポリマーに存在するイソシアネート基が得られるウレタン系樹脂中に存在なくさせることが重要であり、又、その方法も前記製造方法(1)における上記化合物(6)、上記化合物(7)又は上記化合物(8)と前記ウレタンプレポリマーを反応させる場合と同様に行われる。

【0045】本発明の製造方法(4)は、上記製造方法(3)で得られる化合物Xと上記化合物(j)を反応させることによって得られる化合物Yと前記ポリオール化合物を反応させることからなる。化合物Xと上記化合物(j)とは、 $-20^{\circ}\text{C}\sim+150^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で、1～1,000時間反応させ、その分子内にイソシアネート基を有する上記化合物Yを合成する。反応は、有機溶媒等の媒体の存在下で行っても良く、1,000時間を超えて行っても何等問題ない。化合物Xは、1種に限らず2種以上用いても良い。上記化合物Xと上記化合物(j)の使用割合は、上記化合物(j)1モルに対して、通常上記化合物Xは、上記化合物(j)中のイソシアネート基の数を $\zeta$ とした場合、 $(\zeta-1)\times(0.1\sim9)$ モル程度であるが、反応条件、コスト、安定性等に応じて適宜調整される。上記反応は、有機溶媒等の媒体の存在下で行っても良く、1,000時間を超えて行っても何等問題ない。又、上記反応で、有機錫化合物、アミン化合物、有機金属化合物等の触媒を添加しても良い。上記のようにして得られた上記化合物Yと、前記ポリオール化合物を反応させることによって、ウレタン系樹脂を製造することができる。この反応は、前記製造方法(2)における上記化合物(11)、上記化合物(12)又は上記化合物(13)と前記ポリオール化合物を反応させる場合と同様に行われる。

【0046】本発明のウレタン系樹脂並びに上記製造方法(3)及び(4)で得られたウレタン系樹脂は、特に接着剤、シーラント、塗料等に好適であるが、それら接着剤、シーラント、塗料等にするには、更に、硬化触媒、充填材、可塑剤、各種添加剤、溶剤、脱水剤等を目的性能に応じて添加混合すれば良い。

【0047】硬化触媒としては、有機錫、金属錯体、アミン等の塩基及び有機リン酸化合物及び水(空気中の湿気)が使用できる。具体的には、有機錫としては、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジマレート、ジブチル錫フタレート、オクチル酸第一錫、ジブチル錫メトキシド、ジブチル錫ジアセチルアセテート、ジブチル錫ジパーサテート等が挙げられる。金属錯体としては、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネート等のチタネート化合物類、オクチル酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト等のカルボン酸金属塩、アルミニウムアセチルアセトナート錯体、バナジウムアセチル

アセトナート錯体等の金属アセチルアセトナート錯体等が挙げられる。塩基としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類、テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンザルコニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩類、三共エアプロダクツ社製のDABCO(登録商標)シリーズ、DABCO BLシリーズ、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセ-7-エン等の複数の窒素を含む直鎖或いは環状の第三級アミン及び第四級アンモニウム塩等が挙げられる。有機リン酸化合物としては、モノメチルリン酸、ジ-n-ブチルリン酸、リン酸トリフェニル等が挙げられる。

【0048】充填材としては、炭酸カルシウム、各種処理炭酸カルシウム、フェームドシリカ、クレー、タルク、各種バルーン等が挙げられる。可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル等の脂肪族カルボン酸エステル等を用いることができる。添加剤としては、老化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、各種タッキファイアー、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が挙げられる。溶剤としては、上記ウレタン系樹脂と相溶性がよく水分含有率が500ppm以下であればいずれを用いても良い。脱水剤としては、生石灰、酸化マグネシウム、オルト珪酸エステル、無水硫酸ナトリウム、ゼオライト、メチルシリケート、エチルシリケート、ビニルアルコキシシラン、各種アルキルアルコキシシラン(通称:シランカップリング剤)等が挙げられる。

【0049】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

(実施例1)

(1) 数平均分子量10,000のポリオキシプロピレンジオール(プレミノール4010、商品名:旭硝子社製)を1モル、スミジュール44S(商品名:住友バイエルウレタン社製)を2モルの割合で、窒素雰囲気下、攪拌しながら90℃で3時間反応させてウレタンプレポリマー(1)を得た。

(2) KBE903(商品名:信越化学工業社製、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン)を1モル、2-エチルヘキシルアクリレート(1-1)を1モルの割合で、23℃で7日間反応させて反応物(1-1)を得た。一方、KBM903(商品名:信越化学工業社製、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン)を1モル、2-エチルヘキシルアクリレート(1-2)を1モルの割合で、23℃で7日間反応させて反応物(1-2)を得た。

(3) ウレタンプレポリマー(1)を1モル、反応物(1-1)を2モルの割合で、90℃で1時間反応させて、イソシアネート基(NCO)を全部シリル化した液状のウレタン系樹脂(1)を得た。一方、ウレタンプレ

ポリマー(1)を1モル、反応物(1-2)を2.05モルの割合で、90℃で1時間反応させて、イソシアネート基(NCO)を全部シリル化した液状のウレタン系樹脂(2)を得た。ウレタン系樹脂(1)及びウレタン系樹脂(2)は、それぞれ上記一般式(1)においてXは上記一般式(2)であり、一般式(2)においてZはOR<sup>3</sup>である。ウレタン系樹脂(1)及びウレタン系樹脂(2)につき、次の要領で貯蔵安定性を評価した結果、いずれも○であった。該樹脂を50℃で1週間静置した後の粘度が、初期の該樹脂の粘度の1.5倍以下のものを○とした。

#### 【0050】(実施例2)

(1) プレミノール4010を1モル、イソホロンジイソシアネートを2モルの割合で、窒素雰囲気下、攪拌しながら90℃で3時間反応させてウレタンプレポリマー(2)を得た。

(2) KBM602(商品名:信越化学工業社製、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン)を1モル、2-エチルヘキシルアクリレート

を2モルの割合で、50℃で7日間反応させて反応物(2-1)を得た。  
(3) ウレタンプレポリマー(2)を1モル、反応物(2-1)を2モルの割合で、90℃で1時間反応させて、NCOを全部シリル化した液状のウレタン系樹脂(3)を得た。ウレタン系樹脂(3)は、上記一般式(1)においてXは上記一般式(3)又は上記一般式(4)であり、該式(3)又は該式(4)においてZはOR<sup>3</sup>である。該樹脂の貯蔵安定性は○であった。

#### 【0051】(実施例3)

(1) KBM602を1モル、エチルアクリレート

を2モルの割合で、50℃で7日間反応させて反応物(3-1)を得た。  
(2) ウレタンプレポリマー(2)を1モル、反応物(3-1)を2モルの割合で、90℃で1時間反応させて、NCOを全部シリル化した液状のウレタン系樹脂(4)を得た。ウレタン系樹脂(4)は、上記一般式(1)においてXは上記一般式(3)又は上記一般式(4)であり、該式(3)又は該式(4)においてZはOR<sup>3</sup>である。該樹脂の貯蔵安定性は○であった。

#### 【0052】(実施例4)

(1) KBM602を1モル、ラウリルアクリレート

を2モルの割合で、50℃で7日間反応させて反応物(4-1)を得た。  
(2) ウレタンプレポリマー(2)を1モル、反応物(4-1)を2モルの割合で、90℃で1時間反応させて、NCOを全部シリル化した液状のウレタン系樹脂(5)を得た。ウレタン系樹脂(5)は、上記一般式(1)においてXは上記一般式(3)又は上記一般式(4)であり、該式(3)又は該式(4)においてZはOR<sup>3</sup>である。該樹脂の貯蔵安定性は○であった。

#### 【0053】(実施例5)

(1) KBM602を1モル、KBM5103(商品名:信越化学工業社製、γ-(アクリロキシプロピル)トリメトキシシラン)を2モルの割合で、50℃で7日間反応させて反応物(5-1)を得た。

(2) ウレタンプレポリマー(2)を1モル、反応物(5-1)を2.1モルの割合で、90℃で1時間反応させて、NCOを全部シリル化した液状のウレタン系樹脂(6)を得た。ウレタン系樹脂(6)は、上記一般式(1)においてXは上記一般式(3)又は上記一般式(4)であり、該式(3)又は該式(4)においてZはOR<sup>3</sup>である。該樹脂の貯蔵安定性は○であった。

#### 【0054】(実施例6)

(1) KBM603(商品名:信越化学工業社製、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン)を1モル、マレイン酸ジエチルを2モルの割合で、50℃で7日間反応させて反応物(6-1)を得た。

(2) ウレタンプレポリマー(2)を1モル、反応物(6-1)を2モルの割合で、90℃で1時間反応させて、NCOを全部シリル化した液状のウレタン系樹脂(7)を得た。ウレタン系樹脂(7)は、上記一般式(1)においてXは上記一般式(3)又は上記一般式(4)であり、該式(3)又は該式(4)においてZはOR<sup>3</sup>である。該樹脂の貯蔵安定性は○であった。

#### 【0055】(実施例7)

(1) KBM602を1モル、2-エチルヘキシルアクリレート

を2モルの割合で、50℃で7日間反応させて反応物(7-1)を得た。  
(2) 反応物(7-1)を1モル、ヘキサメチレンジイソシアネートを1モルの割合で、50℃で1時間反応させ、得られた合成物を1.6モル、プレミノール4010を1モルの割合で、10ppmのスタンBL(商品名:三共有機合成社製、銀触媒)の存在下、120℃で1時間反応させて、液状のウレタン系樹脂(8)を得た。ウレタン系樹脂(8)は、上記一般式(1)においてXは上記一般式(3)又は上記一般式(4)であり、該式(3)又は該式(4)においてZはOR<sup>3</sup>である。該樹脂の貯蔵安定性は○であった。

#### 【0056】(実施例8)

(1) KBM903を1モル、テトラヒドロフルフリルメタクリレート

を1モルの割合で、50℃で7日間反応させて反応物(8-1)を得た。  
(2) ウレタンプレポリマー(1)を1モル、反応物(8-1)を2.2モルの割合で、90℃で1時間反応させて、NCOを全部シリル化した液状のウレタン系樹脂(9)を得た。ウレタン系樹脂(9)は、上記一般式(1)においてXは上記一般式(2)であり、該式(2)においてZはOR<sup>3</sup>である。該樹脂の貯蔵安定性は○であった。

## 【0057】（実施例9）

(1) KBM902（商品名：信越化学工業社製、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン）を1モル、メチルメタクリレートを1モルの割合で、50℃で7日間反応させて反応物（9-1）を得た。

(2) ウレタンプレポリマー（2）を1モル、反応物（9-1）を2.2モルの割合で、90℃で1時間反応させて、NCOを全部シリル化した液状のウレタン系樹脂（10）を得た。ウレタン系樹脂（10）は、上記一般式（1）においてXは上記一般式（2）であり、該式（2）においてZはOR<sup>3</sup>である。該樹脂の貯蔵安定性は○であった。

## 【0058】（実施例10）

(1) KBM902を1モル、イソブチルメタクリレートを1モルの割合で、50℃で7日間反応させて反応物（10-1）を得た。

(2) 反応物（10-1）を1モル、イソホロンジイソシアネートを1モルの割合で、80℃で1時間反応させ、得られた合成物を2.1モル、LP-282（商品名：東レチオコール社製）を1モルの割合で、50ppmのBL-19（商品名：三共エアプロダクツ社製、3級アミン）の存在下、80℃で10時間反応させた。その後反応物（2-1）を0.1モル加え、30分間反応し液状のウレタン系樹脂（11）を得た。ウレタン系樹脂（11）は、上記一般式（1）においてXは上記一般式（2）であり、該式（2）においてZはOR<sup>3</sup>である。該樹脂の貯蔵安定性は○であった。

## 【0059】（実施例11）

(1) KBM902を1モル、フェノキシエチルアクリレート（11-1）を得た。

(2) ジェファーマインD-2000（商品名：三共テキサコケミカル社製、分子量2,000）を1モル、イソブチルメタクリレート（11-2）を得た。

(3) 反応物（11-1）を1モル、イソホロンジイソシアネートを1モルの割合で、80℃で1時間反応させ、得られた合成物を2.2モル、反応物（11-2）を1モルの割合で、90℃で1時間反応させて、液状のウレタン系樹脂（12）を得た。ウレタン系樹脂（12）は、上記一般式（1）においてXは上記一般式（2）であり、該式（2）においてZはOR<sup>3</sup>である。該樹脂の貯蔵安定性は○であった。

## 【0060】（実施例12）

(1) KBM903を1モル、シクロヘキシルメタクリレート（0.5モル、イソボルニルアクリレート（0.2モル及び2-エチルヘキシルアクリレート（0.3モル）の割合で、50℃で7日間反応させて反応物（12-1）を得た。

(2) ウレタンプレポリマー（2）を1モル、反応物（12-1）を2.2モルの割合で、90℃で1時間反応させて、NCOを全部シリル化した液状のウレタン系樹脂（13）を得た。ウレタン系樹脂（13）は、上記一般式（1）においてXは上記一般式（2）であり、該式（2）においてZはOR<sup>3</sup>であるものの混合物である。該樹脂の貯蔵安定性は○であった。

## 【0061】（実施例13）

(1) 3-（メチルアミノ）-プロピルアミンを1モル、KBM502（商品名：信越化学工業社製、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン）を1モル及びメチルメタクリレート（13-1）を得た。

(2) ウレタンプレポリマー（2）を1モル、反応物（13-1）を2.1モルの割合で、90℃で1時間反応させて、NCOを全部シリル化した液状のウレタン系樹脂（14）を得た。該樹脂の貯蔵安定性は○であった。

## 【0062】（実施例14）

(1) 3,9-ビス（3-アミノプロピル）-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン（14-1）を得た。

(2) ウレタンプレポリマー（2）を1モル、反応物（14-1）を2.2モルの割合で、90℃で1時間反応させて、NCOを全部シリル化した液状のウレタン系樹脂（15）を得た。該樹脂の貯蔵安定性は○であった。

## 【0063】（実施例15）

(1) 3-（ジブチルアミノ）プロピルアミンを1モル、KBM5103を1モルの割合で、23℃で5日間反応させて反応物（15-1）を得た。

(2) ウレタンプレポリマー（2）を1モル、反応物（15-1）を2.2モルの割合で、90℃で1時間反応させて、NCOを全部シリル化した液状のウレタン系樹脂（16）を得た。該樹脂の貯蔵安定性は○であった。

## 【0064】（実施例16）

(1) KBM603を1モル、メチルメタクリレート（16-1）を得た。

(2) ウレタンプレポリマー（2）を1モル、反応物（16-1）を2.2モルの割合で、90℃で1時間反応させて、NCOを全部シリル化した液状のウレタン系樹脂（17）を得た。ウレタン系樹脂（17）は、上記一般式（1）においてXは上記一般式（3）又は上記一般式（4）であり、該式（3）又は該式（4）においてZはOR<sup>3</sup>であるものの混合物である。該樹脂の貯蔵安



定性は○であった。

【0065】(実施例17)

(1) KBM603を0.3モル、KBM602を0.7モル、イタコン酸を1.0モル、メタクロレインを0.5モル及びアクリルアミドを0.5モルの割合で、50℃で20日間反応させて反応物(17-1)を得た。

(2) ウレタンプレポリマー(2)を1モル、反応物(17-1)を2.2モルの割合で、90℃で1時間反応させて、NCOを全部シリル化した液状のウレタン系樹脂(18)を得た。ウレタン系樹脂(18)は、上記一般式(1)においてXは上記一般式(3)又は上記一般式(4)であり、該式(3)又は該式(4)においてZはOR<sup>3</sup>、水素原子及びNH<sub>2</sub>であるものの混合物である。該樹脂の貯蔵安定性は○であった。

【0066】(実施例18)

(1) 3-(メチルアミノ)ープロピルアミンを1モル、2-エチルヘキシルアクリレートを1モル、KBM5103を1モルの割合で、50℃で7日間反応させて反応物(18-1)を得た。

(2) 反応物(18-1)を1モル、ヘキサメチレンジイソシアネートを1モルの割合で、90℃で1時間反応させ、得られて合成物を1.8モル、プレミノール4010を1モルの割合で、90℃で6時間反応させて、液状のウレタン系樹脂(19)を得た。該樹脂の貯蔵安定性は○であった。

【0067】(実施例19)

(1) KBM602を1モル、エチルアクリレートを1モル、ブチルアクリレートを1モルの割合で、50℃で7日間反応させて反応物(19-1)を得た。

(2) 反応物(19-1)を1モル、m-フェニレンジイソシアネートを1モルの割合で、23℃で3日間反応させ、得られて合成物を1.9モル、ポリブタジエンR-45HT(商品名:出光石油化学社製、水酸基末端液状ポリブタジエン)を1モルの割合で、60℃で3時間反応させて、液状のウレタン系樹脂(20)を得た。ウレタン系樹脂(20)は、上記一般式(1)においてXは上記一般式(3)又は上記一般式(4)であり、該式(3)又は該式(4)においてZはOR<sup>3</sup>であるものの混合物である。該樹脂の貯蔵安定性は○であった。

【0068】実施例8~17で得られた液状のウレタン系樹脂(9)~(18)100gに、1重量%のジブチ

ル錫ジラウレートを加え、攪拌混合し、23℃で放置したところ、いずれも硬化性の良好な樹脂が得られた。

又、実施例19で得られた液状のウレタン系樹脂(20)100gに、スタンBLを1g加え混合後、50℃で1週間養生したところ、強靱なゴム状硬化物が得られた。

【0069】(比較例1)ウレタンプレポリマー(2)を1モル、KBM602を2モルの割合で、90℃で反応させて、NCOを全部シリル化したポリマーの合成を試みたが、ゲル化してポリマーは得られなかった。

【0070】(比較例2)

(1) KBM903を1モル、ブチルアクリレートを1モルの割合で、23℃で3日間反応させて反応物(20-1)を得た。(2)ウレタンプレポリマー(1)を1モル、反応物(20-1)を0.2モルの割合で、90℃で反応させて、NCOの一部をシリル化した液状のウレタン系樹脂(21)を得た。該樹脂の貯蔵安定性は×であった。

【0071】(比較例3)この例は、特開昭52-73998号公報に記載の方法に準じるものである。

(1)1グラムモルのプレミノール4010に窒素雰囲気下2.5グラム原子の金属ナトリウムを加え、60℃で5時間反応させて反応物(21-1)を得た。

(2)反応物(21-1)を1モル、塩化アルルを2モルの割合で、窒素雰囲気下40℃で3時間反応させて、反応物(21-2)を得た。

(3)反応物(21-2)を1モル、メチルジクロロシランを2モル、塩化白金酸0.01モルとイソプロパノール0.1mlからなる溶液を17mlの割合で、窒素雰囲気下90℃で3時間反応させて、反応物(21-3)を得た。

(4)-40℃に冷却した反応物(21-3)を1モル、メタノールを20モルの割合で、-40℃で5時間反応させた後、50℃で減圧蒸留して液状の反応物(21-4)を得た。該反応物の貯蔵安定性は○であった。

【0072】(硬化速度試験)実施例2~5で得られた各ウレタン系樹脂又は比較例3で得られた反応物(21-4)100gに、スタンBL1gを混合したものを放置し、表面に皮が張るまでの時間を測定し、その時間を硬化速度とした。それらの結果を表1に示した。

【表1】

	実施例 3	実施例 2	実施例 4	実施例 5	比較例 3
アクリロイル化合物	E A	2-EHA	L A	KBM5103	—
エステル炭素数	2	8	12	—	—
末端アルコキシ基の数	2	2	2	8	2
硬化速度 (分)	7	10	13	2	10

(注) EA:エチルアクリレート, 2-EHA:2-エチルヘキシルアクリレート,  
LA:ラウリルアクリレート

【0073】(適用例1) 実施例1で得られたウレタン系樹脂(1) 90g、ウレタン系樹脂(2) 10g及び炭酸カルシウム(日東粉化工業社製、商品名: NS2300) 100gをプラネタリーミキサーに入れ、100～200℃で加熱脱水した後冷却し、KBM1003(商品名: 住友バイエルウレタン社製、ビニルトリメトキシシラン)を3g、KBM903を1g、KBM403(商品名: 住友バイエルウレタン社製、γ-グルシドキシプロピルトリメトキシシラン)を1g、スタンBLを3g混練して接着剤を調製した。

【0074】(適用例2) ウレタン系樹脂(1)及びウレタン系樹脂(2)の代りに、実施例2で得られたウレタン系樹脂(3) 100gを用いた以外は、適用例1と同様にして接着剤を調製した。

【0075】(適用例3) ウレタン系樹脂(1)及びウレタン系樹脂(2)の代りに、実施例13で得られたウレタン系樹脂(14) 100gを用いた以外は、適用例1と同様にして接着剤を調製した。

【0076】(適用例4) ウレタン系樹脂(1)及びウ

レタン系樹脂(2)の代りに、比較例3で得られた反応物(21-4) 100gを用いた以外は、適用例1と同様にして接着剤を調製した。

【0077】上記適用例1～4で得られた接着剤を用い、被着材であるアサダ/アサダ、アサダ/ABS樹脂及びアサダ/アルミニウムを貼り合わせ、下記の各種条件で暴露した後、それらの引っ張り剪断接着強さ(N/cm<sup>2</sup>)を、JIS K 6850に則り測定した。それらの結果を表2に示した。

常態; 貼り合わせた後、23℃・相対湿度60%で7日間養生し、前記温度・湿度で測定する。

耐水; 常態の測定時と同様にして養生を行った後、23℃の水に7日間浸漬し、濡れたままで測定する。

耐熱; 常態の測定時と同様にして養生を行った後、90℃で9日間暴露し、冷却後、23℃・相対湿度60%で測定する。

【0078】

【表2】

被 着 材	常 態				耐 水		耐 熱	
	適用例1	適用例2	適用例3	適用例4	適用例1	適用例4	適用例1	適用例4
アサダ/アサダ	288	225	213	152	192	119	238	169
アサダ/ABS製板	238	195	191	158	160	92	205	156
アサダ/アルミニウム製板	288	203	201	167	163	100	298	220

表2から、本発明のウレタン系樹脂を用いて調製した接着剤は、現在最も多く用いられている比較例3で得られた反応物(21-4)を用いた接着剤に比べ、優れた性能を示すことが判る。表2から、3官能のアルコキシシリル基は、橋かけ密度の増大による接着強さの向上に寄与することが、又ウレタン結合や尿素結合が、接着性向上に寄与していることが判る。

【0079】(適用例5) 実施例2で得られたウレタン系樹脂(3) 100g、炭酸カルシウム(白石カルシウ

ム社製、商品名: 白艶華CCR) 120g、ジオクチルフタレート50g、酸化チタン(石原産業社製、商品名: タイペークR820) 20gをプラネタリーミキサーに入れ、100～200℃で加熱脱水した後冷却し、KBM602を3g、KBM1003を2g、ジブチル錫ジラウレート2g混練してシーリング材を調製した。得られたシーリング材をアルミニウム/アルミニウムに適用し、JIS A 1439に準拠して引っ張り接着性試験を行った。それらの結果を表3に示した。

【0080】（適用例6）実施例2で得られたウレタン系樹脂（3）の代りに、実施例4で得られたウレタン系樹脂（5）を用いた以外は、適用例5と同様にしてシーリング材を調製した。得られたシーリング材を適用例5

と同様にして引っ張り接着性試験を行い、それらの結果を表3に示した。

【0081】

【表3】

適用例		養生後	加熱後	水浸漬後
5	破断強度 ( $\text{N}/\text{cm}^2$ )	90	120	80
	破断時の伸び (%)	600	500	700
6	破断強度 ( $\text{N}/\text{cm}^2$ )	80	110	70
	破断時の伸び (%)	700	600	800

表3から判るように、本発明のウレタン系樹脂を用いて調製したシーリング材は、優れた性能を示すと共に、上記化合物（e）又は化合物（f）のアルキル基の長さを長くすることにより、より弾性に富むシーリング材とすることができることが明かである。

【0082】本発明によれば、アルコキシ基の2官能、3官能又はそれ以上の多官能の導入を容易に行うことができるため、硬化速度等目的性能に応じて導入量を決定することが可能である。又、表1からアミノシラン（化合物（c）、化合物（d））と反応させる不飽和化合物（化合物（e）、化合物（f））のアルキル基の長さによっても、反応性、物性等の制御が可能であることが判る。更に、（メタ）アクリロキシ基を有するアルコキシシラン（化合物（i））を用いれば、硬化速度を飛躍的に向上させることも可能であることが判った。実施例7に示すように、予めシリル化剤とジイソシアネート化合物を反応させたイソシアネートシランを調製しておくことにより、より粘度の低いプレポリマーを調製することができる。ウレタンプレポリマーを経由する工程とは異なり、目的性能に応じて、少量の該イソシアネートシランを反応させることが可能なためである。又、実施例2～4、7、9に示すように、末端をジアルコキシシランにすると伸びのある樹脂を調製することができる。更に、実施例19に示すように、液状ポリブタジエンのような、分子量の小さなジオール単独でも、ゲル化することなく液状のウレタン系樹脂が得られるため、本発明の適用範囲は極めて広いといえる。比較例1においては、アミノシラン導入直後にゲル状になり、取扱い上問題がある。又、比較例2に示すように、イソシアネート基含有量が少ないプレポリマーの一部を本発明で用いるシリル化剤で置き換えても、貯蔵安定性に優れたものを調製することは難しいことが判った。本発明によれば、以上のように柔らかいものや堅いもの、硬化速度の早いものや遅いもの、接着性が強いものや弱いもの等を目的性能に応じて自由に設計可能である。

【0083】

【発明の効果】本発明のウレタン系樹脂並びに本発明の上記製造方法（3）及び（4）で得られるウレタン系樹脂は、分子末端に加水分解性シリコーン反応性基としてアルコキシシリル基を有し、その近隣に上記化合物

（e）や化合物（f）に由来する極性基が存在し、主鎖とシリコーン官能部分に尿素結合とウレタン結合を有することが各種効果を決定づける要素となっている。そのため、次の効果を発揮する。

（1）接着性に有効な極性が高いカルボン酸エステル、アルデヒド、ケトン、尿素結合とウレタン結合があるので、金属、ガラス、木材等に広範な接着性を発現し、特に難接着材料であるプラスチックに対しても良好な接着性を示す。

（2）本発明のウレタン系樹脂では、アルコキシシリル基が最も反応性の高いトリメトキシシリル基であっても貯蔵安定性が優れるため、速硬化性を与えることができる。

（3）アルコキシシリル基の近隣に上記極性基が存在するため、その分子の長さを選択することで反応性を制御することができる。

（4）上記（2）及び（3）の技術手段を併用すれば、自由自在に硬化速度を調節することができる。

（5）アルコキシシリル基を有する（メタ）アクリロイル基含有化合物を使用すれば、容易に多機能化樹脂を得ることができる。

【要約】

【課題】 シリコーン反応性基がアルコキシシリル基であって、主鎖がポリエーテル構造を代表とするウレタン系樹脂において、本質的に良好な貯蔵安定性と接着性を付与し、末端のアルコキシシリル基構造の自由度を上げ、硬化速度を自在に調節し得るウレタン系樹脂を提供する。

【解決手段】  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物の不飽和結合へアミノシランのアミノ基を求核付加反応させて第二級アミノ基構造を1個持つアルコキシシランに変換した後、これをイソシアネート基末端ウレタンプレポリ

マーに付加する。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C08G 18/83

C08G 18/10